

EFEITO DE DIFERENTES PRÉ-TRATAMENTOS EM BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

Victor L. Mota^{1*}, Magale K.D. Rambo², Kássia Vieira³, Rodrigo Santili do Valle³

1. Estudante de IC do Curso de Engenharia Ambiental da UFT

2. Pesquisadora Doutora da Pós-Graduação em Ciências Ambientais da UFT/ Orientadora

3. Estudante de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da UFT

Resumo:

Os materiais lignocelulósicos, como os resíduos agroflorestais e agroindustriais, estão entre os mais importantes como fontes de biomassa para a produção de combustíveis e produtos químicos. No entanto, existem barreiras físicas e químicas na estrutura dessas biomassas que tornam muitas vezes indisponíveis os componentes da parede celular desses materiais. Portanto estratégias de conversão devem levar à ruptura desta estrutura e resultar em uma separação parcial ou total dos componentes lignocelulósicos, com aumento da acessibilidade de celulose, hemiceluloses e lignina. Também deve minimizar a formação de subprodutos. Cada tecnologia de pré-tratamento tem sua própria característica e geralmente é aplicada a uma fonte específica de carboidratos e ligninas. Uma visão geral dos métodos de pré-tratamento mais importantes para a produção de produtos da plataforma química será apresentada neste artigo, bem como o percentual de recuperação da biomassa obtido após cada tratamento.

Palavras-chave: Celulose; Lignina; Bioprodutos.

Introdução:

As biomassas lignocelulósicas - como casca de café, resíduos de coco e de banana estão amplamente disponíveis a um custo relativamente baixo e são boas matérias-primas para a produção de combustíveis e produtos químicos devido à sua composição química heterogênea (Rambo et al., 2015a; Rambo et al., 2015b).

Geralmente, a biomassa é composta por celulose, hemicelulose e lignina, bem como pequenas quantidades de extrativos (Shing et al., 2017). Celulose e hemicelulose são polissacarídeos em cadeia e podem ser convertidos em açúcares fermentáveis e uma grande variedade de outros produtos. Lignina é uma fonte potencial de produtos aromáticos de alto valor agregado (Limayem e Ricke, 2012).

Uma análise consistente dos métodos de pré-tratamento - processos que são necessários para quebrar a estrutura recalcitrante da biomassa lignocelulósica e facilitar o acesso de agentes hidrolíticos e enzimáticos aos carboidratos- é fundamental.

Por exemplo, a hidrólise da biomassa lignocelulósica sem qualquer pré-tratamento pode produzir menos de 20% dos açúcares totais, enquanto após o pré-tratamento pode atingir até 90% com alguns métodos de pré-tratamento (Alizadeh et al., 2005). Vários métodos de pré-tratamento estão atualmente disponíveis com seus méritos e deméritos. A eficácia do pré-tratamento depende da estrutura física, composição química da biomassa e das condições de tratamento (Seid e Goulart, 2016).

Durante as últimas décadas, muitos processos de pré-tratamentos foram desenvolvidos para diminuir a biomassa recalcitrante, mesmo estando disponíveis apenas algumas parecem ser promissoras. A execução do pré-tratamento é provavelmente a operação mais intensiva de energia em biomassa para a conversão em combustíveis ou produtos químicos. Portanto, o objetivo do trabalho é apresentar detalhes de diferentes estratégias de pré-tratamento envolvidas para a biomassa lignocelulósica, suas vantagens e desvantagens, bem como apresentar os rendimentos obtidos após cada processo. Isso tudo será feito com base na análise da composição físico-química das 3 diferentes biomassas analisadas.

Metodologia:

As amostras de banana e café foram cedidas por empresas beneficiadoras, enquanto que as amostras de coco foram coletadas de lixões da cidade. Todas elas foram armazenadas, secas a temperatura ambiente, moídas e seu tamanho de partículas ajustadas para 40 mesh. Em seguida as biomassas foram armazenadas até posterior uso na etapa de pré-tratamento.

A determinação da composição físico-química (teores de extrativos, lignina e carboidratos) foi realizada de acordo com as metodologias propostas pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, 2008).

Na tabela 1 a seguir estão descritos os procedimentos experimentais relativos aos diferentes tipos de pré-tratamento.

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas.

Biomassa	Pré-tratamento	Condições
Café	H ₂ O ₂ 3%	As amostras foram tratadas com 100 mL de solução de peróxido de hidrogênio 3%, sendo então levadas a 25 °C em estufa, por 1 h. Ao final, a biomassa foi lavada com água destilada até que a coloração desaparece (aproximadamente 6 lavagens) e, então, levada novamente à estufa por 24 h, a temperatura de 70 °C.
Banana	0,15 M de Ácido clorídrico diluído (100 mL)	Foi pesado 1,0 g de biomassa, a qual foi suspensa e agitada durante 30 min, à temperatura ambiente, com 10 mL de uma solução de ácido. Em seguida, a biomassa foi lavada com água destilada até pH neutro, filtrada, seca em estufa (50 °C) até atingir massa constante e mantida em dessecador, sob vácuo.
Coco	H ₂ O ₂ a 1% com NaOH 1M	Preparou-se uma solução de água oxigenada 1% (m/v) e ajustou-se o pH a 11,5 com solução de NaOH 1M. Uma alíquota de 50 mL desta solução foi adicionada em 1,00 g de biomassa. A mistura permaneceu em agitação durante 30 minutos, à temperatura de 70 °C. Após isto, a biomassa foi lavada com água destilada até pH neutro, filtrada, seca em estufa (50 °C) até atingir massa constante e mantida em dessecador.

Em seguida aplicou-se a seguinte fórmula e o rendimento da biomassa pré-tratada foi calculado (Weerachanchai e Lee, 2014).

$$\text{Rendimento da biomassa pré-tratada (\%)} = \frac{\text{massa da biomassa pré-tratada}}{\text{massa da biomassa bruta}}$$

Resultados e Discussão:

Geralmente, os pré-tratamentos químicos, especialmente pré-tratamentos alcalinos e ácidos, podem efetivamente remover hemiceluloses e lignina em materiais lignocelulósicos com baixo custo (Uppugundla, et al., 2014; Kim et al., 2016). No entanto, o aumento da temperatura, pH e tempo de residência desses pré-tratamentos também favorece a formação de furfural, HMF e ácidos levulínicos, acéticos, fórmicos e furfúricos de degradação de pentoses e hexoses, bem como a exposição de grupos hidroxilo fenólicos e alifáticos de lignina, que promove a adsorção de celulases e diminui o rendimento de hidrólise enzimática.

Os pré-tratamentos alcalinos/oxidativos são relativamente efetivos na remoção de lignina, além de reduzir a formação de inibidores (Lima et al., 2014).

De acordo com a tabela 2 se observa que a banana apresenta o menor percentual de lignina, ao contrário das fibras de coco. Por outro lado, a biomassa de banana é a que apresenta o maior teor de extrativos, o que pode ser atribuído a sua grande perda de massa (~ 30%). Apenas 70% da biomassa de banana foi recuperada após o pré-tratamento (Tabela 3), atribuindo a isso a diluição de componentes extrativos no ácido. Já amostras tratadas com reagentes oxidativos como o peróxido tiveram uma recuperação melhor (> 80%) e provavelmente a perda está relacionada com a degradação da lignina, já que o teor de extrativos é baixo.

Os teores de açúcares totais (celulose + hemicelulose) encontrados foram superiores a 40%, o que torna essas biomassas importantes para a produção de bioprodutos.

Tabela 2. Composição físico-química das biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Extrativos	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Banana	22,35 ±0,50	28,83±0,05	13,8±0,10	10,68 ±0,01
Fibra de coco	1,41 ±0,44	32,41±0,14	17,52±0,11	32,51 ±0,44
Cascas de café	4,27 ±0,49	35,33±0,16	28,24±0,56	24,46 ±0,31

Tabela 3. Resultado de diferentes processos de pré-tratamento sobre a composição de materiais lignocelulósicos.

Biomassa	Pré-tratamento	% Recuperação
Banana	Ácido 7%	70,3
Fibra de coco	H ₂ O ₂ alcalino	87,9
Cascas de café	H ₂ O ₂ 3%	80,27

Conclusões:

Os pré-tratamentos utilizados foram úteis, promovendo uma baixa perda de massa total (<70%), a qual foi associada a componentes não interessantes ao processo, como lignina e extrativos. Sendo assim as biomassas agora pré-tratadas poderão fornecer quantidades superiores de açúcares livres, favorecendo assim elevados rendimentos na obtenção de bioprodutos.

Outro ponto importante é que se tratam de pré-tratamentos moderados, com baixa toxicidade e de fácil recuperação no meio hidrolisado.

Referências bibliográficas

- ALIZADEH, H. Pretreatment of Switchgrass by Ammonia Fiber Explosion (AFEX). **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.1133, p.121–124, 2005.
- RAMBO, M.K.D.; SCHMIDT, F.L.; FERREIRA, M.M.C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. **Talanta**, v. 144, p. 696-703, 2015.
- RAMBO, M. K. D. et al. Characterization of biomasses from the north and northeast regions of Brazil for processes in biorefineries. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** (Online), v. 35, p. 1-9, 2015.
- SEIDL, P, R., GOULART, A.K. Pretreatment processes for lignocellulosic biomass conversion to biofuels and bioproducts. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v.2, p.48-53, 2016.
- LIMAYEM, A.; RICKE, S.C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Program Energy Combustion Science** v. 38, p.449-467, 2012.
- LIMA, M.A. et al., Evaluating the composition and processing potential of novel sources of Brazilian biomass for sustainable biorenewables production, **Biotechnology Biofuels**. v.7, p.2-19, 2014.
- SINGH, Y.D.; MAHANTA, P.; BORA, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production, **Renewable Energy** v.103, p. 490-500, 2017.
- WEERACHANCHAI, P.; LEE, J.M. Recyclability of an ionic liquid for biomass pretreatment. **Bioresource Technology** v.169, p.336–343, 2014.
- UPPUGUNDLA, N. et al. A comparative study of ethanol production using dilute acid, ionic liquid and AFEX™ pretreated corn stover. **Biotechnol. Biofuels**. v.7, p.2-14, 2014.
- KIM, J.S.; LEE, Y.Y.; KIM, T.H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass, **Bioresource Technology** v.199, p.42-48, 2016.
- NREL. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure, **National Renewable Energy Lab**, 2008.
- NREL. Determination of Extractives in Biomass. Biomass Analysis Technology Team Laboratory Analytical Procedure, **National Renewable Energy Lab**, 2008.